

第15章 ポルフィリン色素増感太陽電池の開発

馬 廷麗*¹, 安部英一*²

1 はじめに

クロロフィルと似た構造のポルフィリンを用いた有機光電変換素子は古くから注目されていた。そのほとんどの研究は無機光電変換素子のようなショットキー型とp-n接合型に集中していた^{1, 2)}。しかし、光電変換効率が低く、2%程度に留まることから、研究は一時的に下火となった。その後、無機半導体表面に光増感色素を被覆し、電解質溶液に浸漬した接合型の湿式太陽電池がGrätzel³⁾により発表された。このセルの光電変換メカニズムは自然界の光合成の光活性中心に似ていて、光合成模倣太陽電池とも呼ばれている。それがきっかけになって、ポルフィリン類を用いた色素増感太陽電池についての研究が再度盛んになってきた。

さらに最近、新規ポルフィリン類色素の開発、電子移動メカニズム、アンテナ色素の構造および機能などの研究が進んでいる。本章では、これらの研究成果および著者等の研究結果について紹介する。

2 ポルフィリン類の光増感

2.1 ポルフィリン錯体

ポルフィリン錯体で修飾した無機半導体電極の光増感効果および光化学性質などについての研究がいくつか報告されている⁴⁻⁷⁾。このうち、ポルフィリン銅錯体は非常に高い光電変換効率(単色光, IPCE 80%)が得られている^{6, 7)}。また、テトラカルボキシポルフィリン亜鉛錯体(ZnTCPP)も代表的な増感剤として良く検討されている。Grätzel⁴⁾らはこの錯体をTiO₂薄膜に担持させ、三極電解セルを構築した。電解液はヒドロキノンを含むNaClO₄の水溶液を用いた。光を作用電極から照射すると単色光での光電変換効率はSoretバンドでは42%で、Qバンドでは10%であった。

*1 Tingli Ma 産業技術総合研究所 基礎素材研究部門; 科学技術振興事業団 重点研究支援協力員

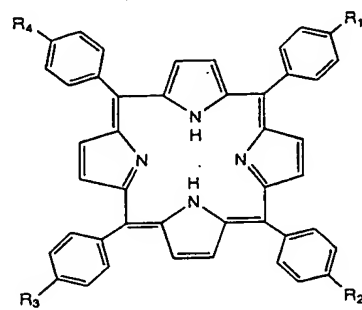
*2 Eiichi Abe 産業技術総合研究所 基礎素材研究部門 総括研究員

Goossens⁵⁾ らも ZnTCPP の光増感と電子捕捉などについて調べた。電解液はヨウ素、ヨウ素イオンを加えたエチレンカーボネートとポリエチレンカーボネートを用いた。IPCE の最大値として 52% が得られている。また光を対極から照射し、作用スペクトルと光電変換効率が検討された。その結果から、ポルフィリン分子間で励起エネルギー移動および濃度消光などが起こることがわかった。

2.2 ポルフィリンのフリーベース

ポルフィリン亜鉛錯体の光増感は良く検討されているが、そのフリーベースについてはあまり報告されていない。

著者等は、異なる置換基をもつ一連のポルフィリン誘導体 (図 1) の光増感作用や光電気化学性質、色素と TiO_2 の表面との相互作用および置換基効果などについて検討した⁸⁻¹⁰⁾。その結果、色素のイオン化電位は色素が TiO_2 電極に吸着することによりシフトすることがわかった。また、光増感効果はカルボキシル基をもつポルフィリン (H_2TCPP) が亜鉛ポルフィリン錯体と同様に高い光電変換効率が得られることを見出した⁸⁾。独自



$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{COOH}$, H_2TCPP ;
 $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{SO}_3^-$, H_2TSPP ;
 $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$, H_2TTP ;
 $R_1 = \text{COOH}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{CH}_3$, $\text{H}_2\text{TC1PP}$;
 $R_1 = R_2 = \text{COOH}$, $R_3 = R_4 = \text{CH}_3$, $\text{H}_2\text{TC2PP}$;
 $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{COOH}$, $\text{H}_2\text{TC3PP}$

図1 ポルフィリン誘導体の構造

に作製した多孔質 TiO_2 電極に、図 1 に示したポルフィリンを吸着させた。これらの修飾電極を作用電極とし、導電性ガラス電極に白金スパッター処理を行った電極を対極として、色素増感電池を構築した。電解質溶液として、ヨウ素、ヨウ化カリウムをポリエチレンカーボネートに溶解したものを用いた。光電極のサイズは 1 cm 角とし、各セルの光電変換特性を測定した。カルボキシル基を有するポルフィリン (H_2TCPP) が一番高い光電変換効率を示した。すなわち、単色光を照射したとき、IPCE は 42%、白色光 ($100\text{mW}/\text{cm}^2$) では、短絡電流が $3.36\text{mA}/\text{cm}^2$ 、開放電圧が 0.46V、フィルファクター ff が 0.37、効率は 0.56% であった。それに対して、テトラスルホナートポルフィリン (H_2TSPP) とテトラフェニルポルフィリン (H_2TTP) は H_2TCPP と比べ、光電変換効率がかなり低かった。これは、色素の吸着量および色素と TiO_2 電極表面との相互作用が異なることに直接関与すると考えられる。色素の吸着量を調べたところ、 H_2TCPP が一番多く、次に、 H_2TSPP 、 H_2TTP の順番に減少した。また、著者等は紫外可視、X 線光電子および紫外光電子などの分光法を用いて、界面での色素と TiO_2 電極表面の相互作用について検討した。その結果から、 H_2TCPP が TiO_2 表面との相互作用が一番強いことがわかった。これは、界面において H_2TSPP と H_2TTP は物理的な吸着をしているのに対して、 H_2TCPP のカルボキシル

ル基が TiO_2 表面の水酸基と結合して化学的に吸着しているためである。

最近、共吸着剤としてデオキシコール酸を H_2TCCP 溶液に加えることにより、光電変換効率や電流電圧特性などがさらに改善され、IPCEは最大55%，変換効率が3.5%（白色光， $1.4\text{mW}/\text{cm}^2$ ）に達成していることが報告されている¹¹⁾。その理由は、 TiO_2 電極の最適化とデオキシコール酸を加えることによって、吸着色素の会合が抑制され、逆電子の移動も最小化されたためであると考えられる。

色素増感太陽電池において、半導体表面での色素の吸着量、配向性、非会合配列性などは系の効率を規定する要因になっている。Wamserらは TiO_2 電極表面での H_2TCCP の吸着状態を調べたところ、 H_2TCCP 分子は不完全に堆積しており、多重層を含む様々な吸着モードが存在していることが推定された。しかし、具体的に色素がもつ官能基が TiO_2 の表面においてどのような結合状態にあるのかはまだ不明である。著者らは現在、カルボキシル基の数が異なるポルフィリン（図1）の吸着状態および光電変換効率などの検討を進めている。

2.3 二種ポルフィリンの併用

光合成系の反応中心であるクロロフィルダイマーの光電変換仕組みを模するため、二種類のポルフィリンを用いて、 TiO_2 電極の光増感が試みられている¹²⁻¹⁴⁾。Deng¹²⁾らはテトラスルホナートポルフィリン（ H_2TSPP ）とその亜鉛錯体（ ZnTSPP ）を TiO_2 電極の表面でヘテロ会合体を形成させ、その光電変換効率の波長依存性を測定した。その結果、単独色素で担持した電極と比べ、Soret帯のIPCEが減少し、逆にQ帯のIPCEが最大10倍以上に増大した。理由としては、ヘテロ会合体の形成に伴って、新しい電荷移動の状態CT（図2）が生じ、 ZnTSPP の光励起によって生成されたチャージキャリアが速やかにCT帯に移動し、消滅するため、光電変換に寄与しなくなること、また、ヘテロ会合体の形成によって、ホモ会合体の形成が抑えられたため、濃度消光や内部転換などによる光励起チャージキャリアの消滅も減少することなどが挙げられる。

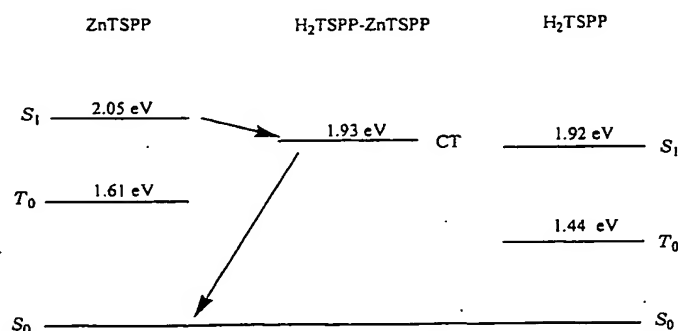


図2 H_2TSPP - ZnTSPP ヘテロ会合体のエネルギー準位
 S_1 ：一重項状態； S_0 ：基底状態； T_0 ：三重項状態；CT：電荷遷移状態

テトラオクチルフェニルポルフィリン (H_2TOPP) と $ZnTCPP$ を併用することによる TiO_2 電極への光増感が提案されている¹³⁾。構築されたセルは H_2TOPP を n -型の TiO_2 と p -型の $ZnTCPP$ の間にサンドイッチさせ、 p - i - n のようなヘテロ構造を有するという特徴がある。エネルギー移動は $ZnTCPP$ から H_2TOPP に、さらに TiO_2 電極の方向へ起こる。このように Goossens らは一定方向に連続的に電子注入することに成功した。この場合、電流電圧特性がよくなり、光電変換効率も $ZnTCPP$ が存在しない場合と比べて改善された。その理由は、電場が広がることによりチャージキャリアと正孔の輸送が加速されたと説明されている。

さらに彼らは二種類のポルフィリンヘテロダイマー (図3) を合成し、異なる光電変換セルを構築した¹⁴⁾。これらのダイマーには TiO_2 電極の表面と強く結合するカルボキシル基が導入された。ダイマーと TiO_2 電極の配列はそれぞれ $ZnP-H_2P-TiO_2$ (ダイマー1) と $H_2P-ZnP-TiO_2$ (ダイマー2) である。前者の場合、フリーベース H_2P は TiO_2 表面と直結し、セルの光作用スペクトルから、 ZnP と H_2P 両方とも光電流に寄与することがわかった。それに対して、逆配列させた

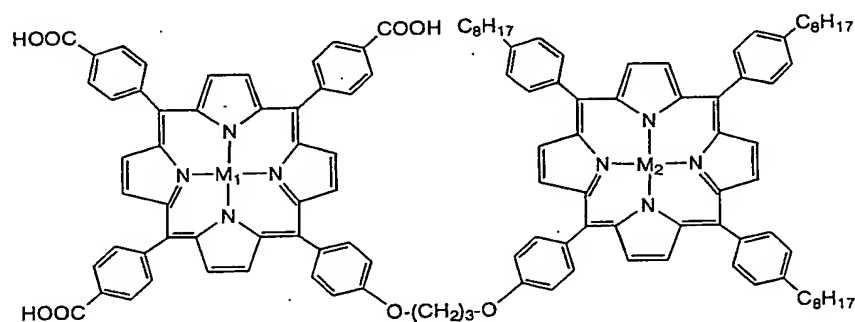


図3 ポルフィリンダイマーの構造

ダイマー1 : $M_1 = 2H$, $M_2 = Zn$; ダイマー2 : $M_1 = Zn$, $M_2 = 2H$

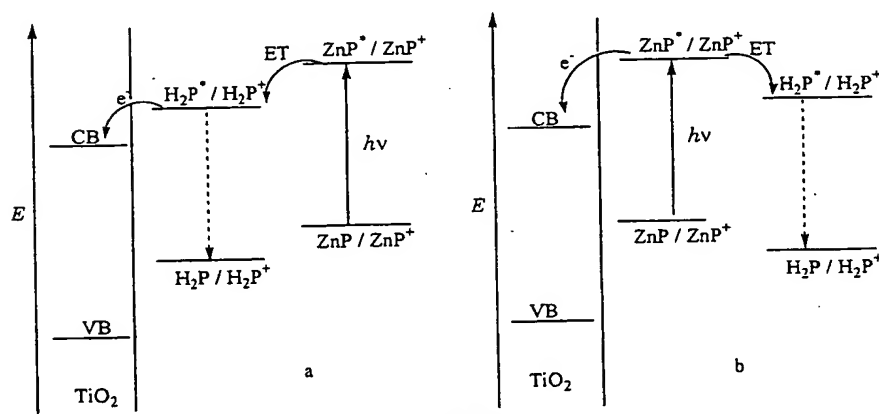


図4 ポルフィリンダイマーと二酸化チタンのエネルギーレベル

a : ダイマー1 ; b : ダイマー2

セルでは、主にZnPの成分が光電流に寄与する。それぞれの系におけるエネルギー移動は図4に示している。すなわち、図の左側の配列と電子の注入は単一方向で連続的に行われる。逆配列の場合ではZnPから励起した電子の注入は競争的ではあったが、TiO₂への電子移動は近隣のポルフィリンへのエネルギー移動より速いため、同様にTiO₂電極への光増感をもたらせた。これらのヘテロダイマーは単独のポルフィリンより高い光電変換効率が得られている。これらの結果から、アンテナ効果がある超分子を用いることによりデバイスの機能を改善できると期待される。

3 ポルフィリン類の電荷注入のメカニズム

高い光電変換効率を得るため、可視領域に強く、かつ広い吸収を持つ色素が要求されている。ポルフィリン誘導体の吸光度は非常に大きい、最も強いSoret帯の吸収はシャープであるため、太陽光スペクトルとの重なりが多くないという欠点がある。しかしながら、光反応において過渡的に現れるポルフィリンの中間体は容易に同定できるため、色素の基底状態や励起状態の性質に関する正確な情報が得られるという利点がある。そのため、ポルフィリンをモデル化合物として、電子注入のメカニズムや電荷分離などについての研究が数多く行われている^{4, 15, 16)}。

Grätzel⁴⁾らは定常と時間分解という二種の光分解手法を用いて、ZnTCPPからTiO₂への電荷注入メカニズムを解明した。その結果、電荷の注入は主にポルフィリンの励起一重項状態から起こることがわかった。

Durrant¹⁵⁾らはZnTCPPとH₂TCPP二種類のポルフィリンの電子注入速度と電子の再結合速度について検討した。さらにこれらの結果は良く使われているルテニウムカルボキシ錯体(RuN₃)のデータと比較された。3種類の色素において、励起状態の寿命の差が見られたが、色素からTiO₂伝導帯への電子注入速度および生じた電子/正孔の再結合速度は、表1に示したように、それほど差が見受けられなかった。電子の注入率について、ZnTCPPはRuN₃と同様に非常に高い効率(>0.9)が得られている。電子注入速度や再結合速度および電子注入率は光電変換効率の重要な因子であるため、上記の二種類ポルフィリンで構築したセルも高い光電変換効率を得られると考えられるが、実際には、RuN₃に及ばない。なぜRuN₃は他の色素に比べて最も高い効率を示したのか、その理由をDurrantらは以下のように考えている。まず、これらのデバ

表1 ルテニウム錯体とポルフィリン誘導体の寿命と規格化した電子注入率

RuN ₃	ZnTCPP	H ₂ TCPP
< 100 fs (0.29)	< 100 fs (0.37)	< 100 fs (0.35)
1.0 ± 0.3 ps (0.25)	1.1 ± 0.4 ps (0.12)	0.75 ± 0.3 ps (0.30)
13 ± 3.0 ps (0.46)	8.5 ± 2 ps (0.51)	9.5 ± 2 ps (0.35)

イスに用いられたヨウ素の酸化還元電解質から色素カチオンへの電子移動速度に違いがあること、次に、ポルフィリンは隣り合う分子同士の間で、二極子/二極子の相互作用により、励起した状態が素早く移動を起こすため、励起子の消滅確率が増大することなどである。一方、 RuN_3 では、金属から配位子への電荷移動 (MLCT) 状態が存在するため、このような移動が抑制されると考えられる。以上述べた幾つかのメカニズムについてはまだ不明な点が多い。それを解明することにより、高い変換効率を行える新規色素の開発に役に立つであろう。

4 おわりに

以上、ポルフィリン類について TiO_2 電極への光増感作用、電荷注入メカニズムおよびアンテナ効果などに関する研究について述べた。ここで取り上げた例の他にも、薄いポルフィリン薄膜で構成した固体状態の色素増感セル¹⁷⁾、また TiO_2 以外に他の無機半導体、例えば、 ZnO ¹⁸⁾、 SnO_2 ^{19, 20)} などを利用した興味深い報告などが数多くある。そして色素増感電池においてはまだ不明な点が残っている。取り扱いやすく、光反応モデルでもあるポルフィリンについての様々な研究は、所望の太陽エネルギー変換への道を開くものと期待される。

文 献

- 1) D. Wöhrle and D. Meissner, *Adv. Mater.*, **3**, 129 (1991).
- 2) 藤田悦昌, 安達千波矢, 筒井哲夫, 斎藤章吾, 日本化学会誌, **10**, 1154 (1992).
- 3) B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
- 4) K. Kalyanasundaram, N. Vlachopoulos, V. Krishnan, A. Monnier, and M. Grätzel, *J. Phys. Chem.*, **91**, 2342 (1987).
- 5) G. K. Boschloo and A. Goossens, *J. Phys. Chem.*, **100**, 19489 (1996).
- 6) A. Kay, R. H. Baker, and M. Grätzel, *J. Phys. Chem.*, **98**, 952 (1994).
- 7) A. Kay and M. Grätzel, *J. Phys. Chem.*, **97**, 6272 (1993).
- 8) 馬廷麗, 野間弘昭, 井上耕三, 安部英一, 秋山毅, 山田淳, 日本化学会第78回春季年会講演要旨, pp. 92 (2000).
- 9) 馬廷麗, 姚健, 井上耕三, 安部英一, 秋山毅, 山田淳, 2000年光討論会講演要旨, pp. 59 (2000).
- 10) T. Ma, K. Inoue, H. Noma, K. Yao, E. Abe, T. Akiyama, and S. Yamada, *Proc. SPIE.*, **4220**, 379 (2000).
- 11) S. Cherian and C. Wamser, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 3624 (2000).

- 12) H. Deng, Z. Lu, H. Mao, and Y. Shen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 94, 659 (1998).
- 13) J. Wienke, T. J. Schaafsma, and A. Goossens, *J. Phys. Chem. B*, 103, 2702 (1999).
- 14) R. M. Koehorst, G. K. Boschloo, T. J. Savenije, A. Goossens, and T. J. Schaafsma, *J. Phys. Chem. B*, 104, 2371 (2000).
- 15) Y. Tachibana, S. A. Haque, I. P. Mercer, J. R. Durrant, and D. R. Klug, *J. Phys. Chem. B*, 104, 1198 (2000).
- 16) X. Feng, S. Kang, K. Liu, and J. Mu, *Thin Solid Films*, 352, 223 (1999).
- 17) T. J. Schaafsma, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 38, 349 (1995).
- 18) S. Hotchandani and P. V. Kamat, *Chem. Phys. Lett.*, 191, 320 (1992).
- 19) I. Bedja, P. V. Kamat, S. Hotchandani, *J. Phys. Chem.*, 80, 4637 (1996).
- 20) F. Fuhgo, L. Otero, and L. E. Sereno, *J. Phys. Chem. B*, 104, 7644 (2000).

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**